云 南 植 物 研 究 1989; 11 (4): 465—470
Acta Botanica Yunnanica

滇杠柳的化学成分

胡英杰* 木全章
(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

摘要 从滇杠柳(*Periploca forrestii*)根茎中分得一个新强心甙元8-羟基杠柳甙元(3β, 5β, 8β, 14β-四羟基-强心甾-20(22)-烯内酯(1)，同时还获得杠柳甙元(2)，杠柳甙(3)，北五加皮甙E(4)，胡萝卜甙(5)和熊果酸(6)。它们的化学结构经光谱和化学方法得以确定。

关键词 滇杠柳；8-羟基杠柳甙元；杠柳甙元；杠柳甙；北五加皮甙E；胡萝卜甙；熊果酸

前已报道，从滇杠柳（*Periploca forrestii* Schltr.）根茎乙醇提取物的丙酮可溶部分分离鉴定了两个新的具有oleagenin型变形甾体骨架的强心甾内酯成分滇杠柳甙元A和滇杠柳甙1[1]，本文报告从这部分中分离到的其它6个成分。

杠柳甙元(2)，$C_{23}H_{34}O_5$，对Liebermann-Burchard试剂和Kedde试剂呈阳性反应，UV的217 (logε 4.17) nm，IR的1770（弱吸收），1750—1720（强）和1610 cm^{-1}(弱)吸收（β-取代-Δα,β-γ-内酯）均表明为强心甙元。2及其乙酸酯2a的^1H NMR，MS以及mp、$[\alpha]_D$等均与杠柳甙元（periplogenin）及其3-O-乙酰物[2,3]一致，2的^{13}C NMR数据参照strophanthidin[4]指定。

杠柳甙(3)，$C_{36}H_{56}O_{13}$，定性反应及UV特征表明为含2-去氧糖的强心甙，IR与2的相符并出现1160—1005 cm^{-1}的糖甙吸收，将3用3 N H_2SO_4—50% MeOH水解[2]，得到甙元2并检出D-磁麻糖和D-葡萄糖。与2的碳谱数据相比，3的C-化学位移值偏低场(+5.8 ppm)，C-2和C-4偏高场(-1.5和-2.6 ppm)，故糖基应与甙元3位羟基成甙，两个单糖1-H的Ja,a值（8和9 Hz）表明甙键为β型。3能形成四乙酰物3a。3a的MS出现四乙酰葡萄糖的碎片离子系列，表明D-葡萄糖与D-磁麻糖是相联的并且末端糖为D-葡萄糖，因此3应为杠柳甙(periplocin)（periplogenin-3-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-β-D-cymaropyranoside)。碳谱和其它光谱均支持这一推论。

8-羟基杠柳甙元(1)，mp 234—236°C，$[\alpha]_D+32.4°$由元素分析及质谱得分子式为$C_{23}H_{34}O_6$(m/z 388，M-H_2O)。Liebermann-Burchard反应和Kedde反应均阳性，表明为强心甾内酯。1经常法乙酰化得单乙酰物$C_{25}H_{36}O_7$(1a)(m/z 488，M^+)，mp 229—230°C。$[\alpha]_D+26.3°$。1a的UV和IR均与2a的相近，氢谱指出仅3β-OH成酯，3α-H信号为δ5.374(brs，$W\frac{1}{2}=9.7$ Hz)，同时还有三个未能酰化的羟基存在。与杠柳甙元(2)相比，1a的^{13}C NMR（宽带去偶谱和DEPT谱）（表1）指出，在出现C-5，C-14

1987-12-30收稿

* 85级硕士研究生；现在西南林学院经济林系，昆明

叔醇碳信号的同时，还出现一个δ76.2 ppm的叔醇碳信号，鉴于其它部分与杠柳甙元各相应碳信号基本一致，这一叔醇碳可指定为C-8 [5]。同样证明8β羟基存在的是，1a的18-CH_3氢谱信号比2a的偏低场+0.6 ppm，原因是8β，14β-二羟基的联合作用[6]。1a在低温下用氯化亚砜-吡啶处理，形成环状亚硫酸酯1b，其碳谱中C-8和C-14化学位移值比1a的偏低场+15.3和+19.3 ppm，证明了8β，14β-顺式邻二醇结构的存在[5]。因此1鉴定为3β，5β，8β，14β-四羟基-强心甾-20(22)-烯内酯(3β，5β，8β，14β-tetrahydroxy-card-20(22)-enolide)。

表1　1a，2，3和4的^{13}C NMR谱(δ，ppm)

Tab 1. ^{13}C NMR spectra of 1a，2，3 and 4 (δ，ppm)

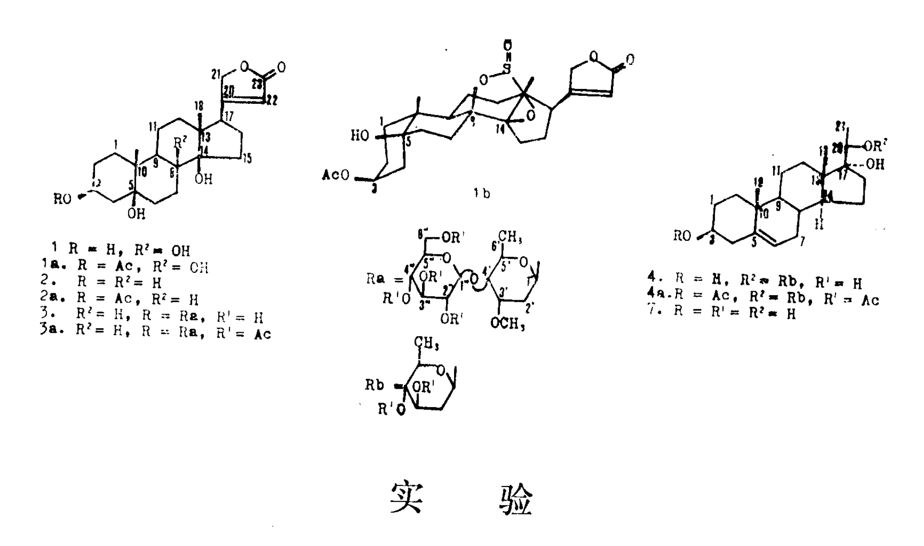
	aglycone moieties				sugar moieties		
Carbon	1a	2	3	4	Carbon	3	4
1	25.6	25.8	25.9	37.8	1′	97.3	102.4
2	27.4	28.7	26.3	32.3	2′	36.6	41.4
3	71.1	67.8	73.6	72.1	3′	77.8	72.9
4	36.1	37.9	35.3	43.3	4′	82.6	78.4
5	73.0	74.5	75.2	141.9	5′	69.4	71.3
6	35.4	36.0	35.4	121.3	6′	18.5	18.1
7	31.9	24.3	24.2	37.8	OMe	58.5	
8	76.2	41.1	40.9	32.3	1″	106.3	
9	40.7	39.2	39.2	50.4	2″	75.9	
10	41.0	41.4	41.1	36.9	3″	78.2	
11	19.0	22.0	21.9	21.0	4″	71.9	
12	40.7	40.2	39.9	32.3	5″	78.2	
13	50.7	50.0	49.9	45.9	6″	62.8	
14	86.0	84.8	84.6	51.4			
15	32.4	33.2	33.0	23.9			
16	27.9	27.3	27.2	37.8			
17	52.2	51.4	51.2	85.4			
18	18.5	16.1	16.0	14.6			
19	20.0	17.4	17.1	19.6			
20	175.6	175.9	175.9	82.7			
21	73.7	73.7	73.6	18.8			
22	117.8	117.6	117.6				
23	174.4	174.4	174.4				
MeCO	21.2						
MeCO	170.2						

北五加皮甙E（4），$C_{27}H_{44}O_6$ (m/z 446，M-H_2O)，Liebermann-Burchard反应和Keller-Kiliani反应均呈阳性，表明为含2-去氧糖的C-21甾体甙。MS显示有2，6-去氧糖(m/z 131，113，95)和Δ^5-孕甾烯-3β，17（或14），20-三醇[7] (m/z 334，316，289，271，253等）存在。4经0.05N H_2SO_4-50% MeOH水解，得甙元$C_{21}H_{34}O_3$(7)(m/z 334，M^+)。7的过碘酸盐氧化试验[7]结果为阳性，说明含邻二羟基，即17，20-

二羟基。与有关文献[2，7]对照，7 可推定为Δ^5-孕甾烯-3β，17α，20α-三醇。4 的三乙酰物$C_{30}H_{50}O_9$(4a)的氢谱指出其中糖的 1-H (δ4.93，dd，J＝10，2 Hz)，3-H (δ5.36—5.44)，4-H(δ4.96，t，J＝10Hz)和 5-H(δ3.73，dq，J＝10，6 Hz)均为 a 键，故可定为canarose，且为 β 甙键，鉴于同属植物中分到的 2，6-去氧糖均为D-型[8]，故此糖可暂定为 D-canarose。对比 7 和4a的氢谱，3α-H由甙元 7 的δ3.85移到甙4.77 ppm。而20-H的化学位移基本不变(δ4.0和4.1)。表明 4 中3β-OH是游离的并可成酯为4a。又因 4 的 C-17 化学位移(δ85.4) 与 17-OH孕甾烷衍生物的 C-17 位信号一致[9]。故成甙位置应为 C-20 位羟基。所以 4 的结构与北五加皮甙E (Δ^5-pregnene-3β，17α，20α-triol-20-O-β-D-canaropyranoside)相同。二者完全一致的 ^{13}C NMR数据[10]以及IR、^{1}H NMR[11]肯定这一推论。

化合物 5 鉴定为胡萝卜甙(daucosterol)。

化合物 6，$C_{30}H_{48}O_3$，由显色反应及MS、^{1}H NMR和^{13}C NMR[12]分析确定为熊果酸(ursolic acid)。



实　　验

熔点用显微熔点仪测定，温度未校正。UV 用岛津 UV-210A仪测定，IR用Perkin-Elmer 577仪测定，KBr压片。MS 用 Finnigan 4510仪测定。^{1}H NMR 和 ^{13}C NMR 用 Bruker AM-400 和 WH-90型仪测定，TMS为内标，C_5D_5N为溶剂。[α]$_D$ 用 DN-501N 仪测定。正相层析硅胶用青岛海洋化工厂产品；反相层析硅胶用 Lichroprep RP-8 (40—63 μm) 和 HPTLC RP-8，F_{254}S (Merck) 层析溶剂：1. $CHCl_3$-MeOH；2. MeOH-H_2O，显色剂：10%(v/v)硫酸无水乙醇液。

提取和分离　将生药根茎 (6.6kg) 用95%乙醇回流提取，乙醇提取物经石油醚 (沸程60—90℃) 脱脂后用丙酮回流提取得丙酮可溶物(126g)。取此丙酮可溶物 (52g) 进行柱层析，以溶剂 1 作梯度洗脱，2%甲醇洗脱时得 6 (4.3g，收率0.16%)，6%时得 2 (3.78g，0.14%)，5 (3.4g，0.12%)和一混合物，经进一步层析分离，从中得到 1 (46.5mg，0.0017%) 和 4 (149.5mg，0.0055%)，12%甲醇洗脱物经硅胶柱层析(1.10—14%甲醇)和RP-8 硅胶反相柱层析 (2.40—30%水)纯化，得 3 (625mg，0.023%)。

1 无色棱晶，Liebermann-Burchard 反应和 Kedde 反应分别呈绿色和紫红色，mp 234—236°C，$[\alpha]_D^{23}$ +32.4°(C 0.7，$CHCl_3$)。元素分析$C_{23}H_{34}O_6 \cdot H_2O$（计算值：C 65.07，H 8.55，实测值：C 65.35，H 8.29）。MS m/z：388 (M^+-H_2O)。

1a 用醋酐-吡啶按常法获得，无色方形晶体，mp 229—230°C (CH_3OH)，$[\alpha]_D^{23}$ +26.3° (C 0.5，$CHCl_3$)。$C_{25}H_{36}O_7$(计算值：C 66.94，H 8.09；实测值：C 66.02，H 8.36)。UV λ_{max} (EtOH)：218(log ε4.18) nm. IR ν_{max}(KBr)：3580 和 3480—3440 (OH)，2960—2870(CH)，1792（弱），1745（强）和1625（弱）（β-取代-$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-内酯），1732(强)和1240(强)(CH_3COO-)，1465，1450，1373，1265，1060，1022 cm^{-1}。^1H NMR(400 MHz)δ：6.125(1H，s，22-H)，5.374 (1H，br.s，$W_{\frac{1}{2}}$=9.7Hz，3α-H)，5.325 和 5.045（各1H，d，J =18.1Hz，21-Hz)，5.00，4.26和2.60（各1H，br，加D_2O 后消失，OH×3）。2.853 (1H，dd，J =9.5，5.2Hz，17α-H)，2.011 (3H，s，CH_3CO)，1.587(3H，s，18-H_3)，1.261(3H，s，19-H_3)ppm。^{13}C NMR (100.6 MHz)δc见表 1。

1b 取1a(20mg)溶于吡啶(0.5ml)冷至 0 ℃，加$SOCl_2$(0.2ml)，于 0 ℃搅拌 2 小时，TLC示反应完成，加氯仿移至蒸发皿低温挥干，残留物经硅胶柱层析得单一成分1b，为淡黄色固体。$C_{25}H_{34}O_8S$。IR ν_{max}：1780（弱），1750(强)，1630（弱），1465，1450，1380，1370，1240；1205和1035 cm^{-1} (ν_{S-O})。^{13}C NMR(100.6 MHz)δ：91.5(C-8)，105.3(C-14)。其余信号与1a的相同。MS m/z：476(M^+-H_2O)，434(M^+-CH_3COOH)，416($M^+-H_2O-CH_3COOH$)，368(416-SO)，335（基峰）。

2 无色棱晶，$C_{23}H_{34}O_5$，mp 237—238°C(MeOH)。$[\alpha]_D^{25}$ +29.5°(C 0.5，$CHCl_3$)。Liebermann-Burchard反应以及Kedde反应结果与 1 的相同。UVλ_{max}(EtOH)：217 (log ε4.17)nm。IRν_{max}：3500—3200 (OH)，1770（弱），1750—1720（强）和1610（弱）(β-取代-$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-内酯)，1440 cm^{-1}。^1H NMR(400MHz)δ：6.16 (1H，s，22-H)，5.21，5.43和5.93（各1H，br，加D_2O后消失，OH×3）。5.35和5.07(各1H，d，J = 18Hz，21-Hz)。4.45(1H，br·s，3α-H)，2.86 (1H，m，17α-H)，1.06 和 1.13 ppm (各3H，s，18-H_3和19-H_3)。^{13}C NMR(100.6 MHz)见表 1。MSm/z：390(M^+)，372，354，336，318 (基峰，M^+-H_2O-54，RDA)，247，201，124，111，105。

2a 无色针晶，$C_{25}H_{36}O_6$，mp 227—228°C(MeOH)。$[\alpha]_D^{23}$ +23.4°(C 0.5，$CHCl_3$)。IRν_{max}：3580和3470 (OH)。1770（弱），1740（强），1725(强)，1610（弱），1240（强）cm^{-1}。^1H NMR(90MHz)δ：6.15 (1H，t，J =2Hz，22-H)，5.62(1H，m，3α-H)，5.38和5.07（各1H，dd，J =18.2Hz，21-Hz)，2.90(1H，m，17α-H)，2.04 (3H，s，CH_3CO)，1.04和1.11（各3H，s，18-H_3 和 19-H_3）。MSm/z：433 (M^++1)，372(M-CH_3COOH)，318（基峰）。

3 无色片晶，$C_{36}H_{56}O_{13}$，mp 207—210°C (MeOH)。$[\alpha]_D^{12}$ +18.90(C 0.5，MeOH)。Liebermann-Burchard反应和Kedde反应结果与 1 的相同，Keller-Kiliani 反应呈兰绿色。UVλ_{max}^{EtOH}：217(log ε4.14) nm. IRν_{max}：3600—3200 (OH)，1775(弱)，1735（强）和1620(β-取代-$\Delta^{\alpha,\beta}$-γ-内酯)，1160，1090，1070，1040和1005 cm^{-1}（强）(ν_{C-O}及ν_{O-C-O})。^1H NMR(400 MHz)δ：6.16(1H，s，22-H)，5.35和5.07（各1H，

d，J＝18Hz，21-H_2），5.16(1H，d，J＝9Hz，1″-H)，4.96(1H，br·d，J＝8Hz，1′-H)，4.41 (1H，m，3α-H)，3.47 (3H，s，3′-OMe)，2.82 (1H，m，17α-H)，1.64(3H，d，J＝6Hz，6′-H_3)，1.04和1.09（各3H，s，18-H_3和19-H_3)。^{13}C NMR (100.6MHz)见表 1 。

3a　无色片晶，$C_{44}H_{64}O_{17}$，mp 192—193°C(MeOH)．^{1}H NMR(90MHz) δ：2.01，2.03，2.07和2.08（各3H，s，OAc×4）。MSm/z：433 (M^++1)，390，372，354，318，201，111（2的碎片）和331，271，229，169，109（四乙酰葡萄糖碎片）。

3 (10mg)用3*N* H_2SO_4—50% MeOH溶液 1 ml 回流 1 小时，加10倍量水后减压蒸去甲醇，残留液用 AcOEt 提取。从 AcOEt 液中分得 2 。水液用弱碱性阴离子交换树脂（型号：Ion-exchanger Ⅱ，Merck）中和，减压浓缩，TLC（1.5%或20%甲醇）检出D-磁麻糖和D-葡萄糖。

4　无色针晶，$C_{27}H_{44}O_6$，Liebermann-Burchard反应和Keller-Kiliani反应分别呈绿色和兰绿色。mp 243—245°C(MeOH)。$[\alpha]_D^{21}$ −68.7°（C 0.36，MeOH）。IRν_{max}：3560—3200(OH)，1635(C＝CH)，1110，1070，1060和1020 cm^{-1}(C—O)。MS m/z：446 (M^+-H_2O)，420，401，334，333，316，299，289，271，253，131，113，105和95。^{13}C NMR(22.63 MHz)见表 1 。

4 的甙元 7　4 经0.05*N* H_2SO_4-50% MeOH按常法[2]水解得 7 。无色片晶，$C_{21}H_{34}O_3$，mp 227—229°C (MeOH)。$[\alpha]_D^{18}$ −33.5°(C 0.51，MeOH)。^{1}H NMR(90 MHz)δ：5.36(1H，m，6-H)，4.10(1H，q，J＝6Hz，20-H)，3.85(1H，m，3α-H)。1.52 (3H，d，J＝6Hz，21-H_3)，0.81 和 1.08（各 3H，s，18-H_3 和 19-H_3)。MS m/z：334(M^+)，316，289（基峰，M^+-$CH_3CH(OH)$），271，253，213，133，119。

4a　无色针晶，$C_{30}H_{50}O_9$，mp 210—211°C。^{1}H NMR (400MHz) δ：5.36—5.44 (2H，m，3′-H和 6-H)，4.96(1H，t，J＝10Hz，4′-H)。4.93(1H，dd，J＝10，2Hz，1′-H)，4.77 (1H，m，3α-H)，4.00 (1H，q，J＝6Hz，20-H)，3.73(1H，dq，J＝10，6Hz，5′-H)，2.00，2.06和2.09（各3H，s，CH_3CO×3），1.64(3H，d，J＝6Hz，21-H_3)，0.78和1.03（各3H，s，18-H_3和19-H_3）。

5　无色粒晶，$C_{35}H_{60}O_6$，mp 280—281°C。其 TLC、IR、MS均与胡萝卜甙标准品一致。

6　无色针晶，$C_{30}H_{48}O_3$，mp 278—280°C，$[\alpha]_D^{25}$ +64.9（C 0.43，C_5H_5N)。Liebermann-Burchard反应显紫红色。IRν_{max}：3500—3300(OH)，1690 (C＝O)。MS m/z：456(M^+)，438，423，300，248（基峰），207，203，190。

6a　无色针晶，$C_{32}H_{50}O_4$，mp 269—270°C (MeOH)。^{1}H NMR (90MHz)：5.23 (1H，m，12-H)，4.92(1H，t，J＝8Hz，3α-H)，2.17(1H，d，J＝11Hz，18β-H)，2.05(3H，s，CH_3CO)，1.07—0.76(21H，7 个甲基)。^{13}C NMR与熊果酸文献值[12]一致。MS m/z：498(M^+483，468，438，423，248（基峰），207，203，190。

致谢　元素分析和光谱测试由昆明植物所物理仪器组的老师测定，样品经李秉滔先生（华南农业大学，广州）鉴定。

参 考 文 献

1 胡英杰，木全章，郑启泰等．化学学报待发表。
2 a) Sakuma S, Kawanishi S, Shoji J et al. *Chem Pharm Bull*. 1968; 16:326—331. b) Sakuma S, Ishizone H, Kasai R. *ibid*. 1971; 19:52—59
3 Brwn P, Bruschweiler F, Pettit G R. *Helv Chim Acta* 1972; 55:531—543
4 Tori K, Thang T, Lukacs G et al. *Tetrahed Lett* 1977; 717—720
5 Tamauchi T, Abe F, Wan A S C. *Chem Pharm Bull* 1987; 35:2744—2749
6 Mitsuhashi H, Shimizu Y. *Tetrahedron* 1968; 24:4143—4151
7 Srivastava O P, Khare M P. *J Nat Prod* 1982; 42:211—215
8 Kawanishi S, Kasai R, Sakuma S. et al. *Chem Pharm Bull* 1977; 25:2055—2060
9 Yomagishi T, Hayashi K, Mitsuhashi H et al. *Tetrahed Lett* 1973; 3527—3530
10 Oshima Y, Hirota T, Hikino H. *Heterocycles* 1987; 26:2093—2098
11 Ishizone H, Sakuma S, S, Kawanishi S. *Chem Pharm Bull* 1972; 20:2402—2406
12 Seo S, Tomita Y, Tori K. *Tetrahed Lett* 1975; 7—10

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF PERIPLOCA FORRESTII

Hu Yingjie, Mu Quanzhang

(Kunminng Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract A novel cardenolide (1) and five known compounds (2—6) were isolated from the acetone soluble fraction of the alcohol extract of rhizome of *Periploca forrestii* by means of column chromatography. The structures were established as 8-hydroxy-periplogenin (3β, 5β, 8β, 14β-tetrahydroxy-card-20(22)-enolide) (1), periplogenin (2), periplocin (3), glycoside E of *Periploca sepium* (Δ^5-pregnene-3β, 17α, 20α-triol-20-O-β-D-canaropyranoside) (4), daucosterol (5) and ursolic acid (6) respectively on the basis of UV, IR, MS, high resolution NMR analyses and chemical evidences.

Key words *Periploca forrestii*; 8-hydroxy-periplogenin; Periplogenin; Periplocin; Δ^5-pregnene-3β, 17α, 20α-triol-20-O-β-D-canaropyranoside; Daucosterol; Ursolic acid